

(54) HYDROPHILIC COATING FILM AND METHOD FOR FORMING THE SAME

(11) 5-302173 (A) (43) 16.11.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-110444 (22) 28.4.1992
 (71) CENTRAL GLASS CO LTD (72) TOSHIAKI SUGIMOTO(2)
 (51) Int. Cl.⁸ C23C18/02, B05D5/04, F28F1/12

PURPOSE: To provide a coating film capable of keeping hydrophilicity and corrosion resistance for a long term by applying a solution containing an alkoxide of silicon and an inorganic material having a prescribed particle diameter on a substrate and firing.

CONSTITUTION: The alkoxide of silicon (e.g. tetraethoxysilane, tetraisopropoxysilane or the like) and the inorganic material (selected from titanium dioxide, chromium oxide or iron oxide) having $\leq 5\mu\text{m}$ average particle diameter are prepared. A mixture of solution obtained by dissolving the alkoxide of silicon in an organic solvent such as alcohols with the inorganic material is applied on the surface of the substrate and fired. And the hydrophilic coating film containing the inorganic material having $\leq 5\mu\text{m}$ average particle diameter and silica is obtained. The coating film is used for a fin in the evaporator of the heat exchanger of an air conditioner or the like.

(54) HYDROPHILIC COATING FILM

(11) 5-302174 (A) (43) 16.11.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-110445 (22) 28.4.1992
 (71) CENTRAL GLASS CO LTD (72) TOSHIAKI SUGIMOTO(2)
 (51) Int. Cl.⁸ C23C18/02, B32B15/08, F25B39/02, B05D5/04

PURPOSE: To improve hydrophilicity and corrosion resistance by treating a film, obtained by applying a solution containing an alkoxide of silicon and an inorganic material having a prescribed particle diameter on a base material and firing, with a mineral acid.

CONSTITUTION: A solution containing a silica (e.g. colloidal silica) soluble in alcohols (e.g. methanol, ethanol, ethylene glycol or the like), an alkoxide of silica or its hydrolyzed product and one or more kinds of a compound of boron, phosphorus and antimony is prepared. The film obtained by applying the solution on the base material and firing is treated with the mineral acid (e.g. sulfuric acid, nitric acid, hydrochloric acid) to form the hydrophilic coating film on the surface of the base material. The coating film is used for a heat exchanger or an evaporator and corrosion resistance and hydrophilicity are kept for a long term.

(54) CONTAMINATION PREVENTIVE SHEET

(11) 5-302175 (A) (43) 16.11.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-106548 (22) 24.4.1992
 (71) DEITSUPUSOOLE K.K. (72) HARUO HANAGATA(2)
 (51) Int. Cl.⁸ C23C26/00, C23C14/22

PURPOSE: To obtain a contamination preventive sheet capable of freely deformation machining and cutting and to prevent to contamination in the inside of a thin film forming device using the same by forming a ceramic coating film on one face of a flexible Al foil by the use of the anodic spark discharge method.

CONSTITUTION: The flexible Al foil is immersed into an aq. solution containing sodium silicate, potassium silicate, colloidal silica or the like or an electrolytic bath made by suspending a ceramic (e.g. Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 or the like) particulate therein to make an anode. Using an insoluble electrode such as iron, stainless, nickel as a cathode, spark discharge is executed. And the ceramic coating film is formed at least on one face of the Al foil. As a result, the contamination preventive sheet capable of freely deformation machining and easily cutting by a scissors or the like and small in the generation of dust or the like is obtained.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-302173

(43)公開日 平成5年(1993)11月16日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 18/02				
B 0 5 D 5/04		8720-4D		
F 2 8 F 1/12		G 9141-3L		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-110444

(22)出願日 平成4年(1992)4月28日

(71)出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72)発明者 杉本 敏明

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ

ル硝子株式会社東京研究所内

(72)発明者 木田 健児

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ

ル硝子株式会社東京研究所内

(72)発明者 山口 慶和

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ

ル硝子株式会社東京研究所内

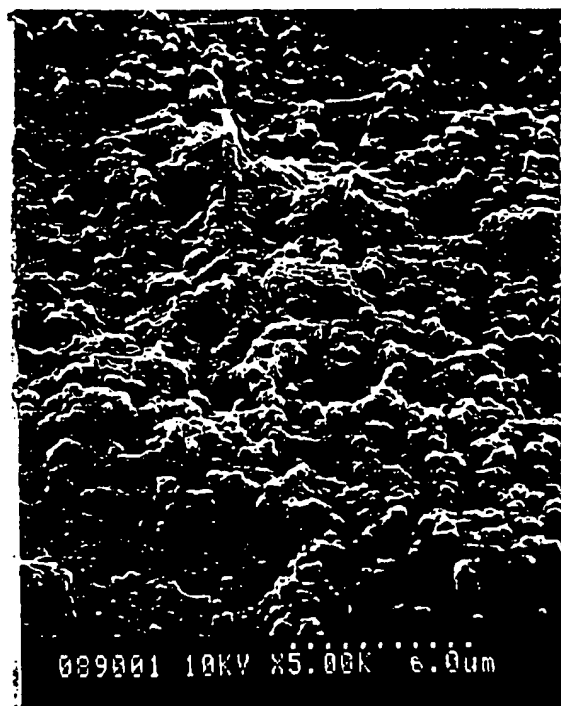
(74)代理人 弁理士 坂本 栄一

(54)【発明の名称】 親水性被膜ならびにその被膜の形成方法

(57)【要約】

【構成】 二酸化チタン、酸化クロム、酸化鉄などの平均粒子径5 μ m以下の無機物質を含むケイ素のアルコキシドの溶液を金属の表面に塗布し、焼成することにより形成した親水性被膜ならびにその形成方法。

【効果】 熱交換器の凝縮器などに要求される親水性および水流れ性を有し、しかもアルカリ金属珪酸塩を含まないため苛酷な使用条件においても長期間にわたって性能の変化が起こらない。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒子径 $5\mu\text{m}$ 以下の無機物質および少なくともシリカを含有することよりなる親水性被膜。

【請求項2】 無機物質が少なくとも二酸化チタン、酸化クロム、酸化鉄から選ばれる1種以上を含有する混合物もしくは単一の物質である請求項1記載の親水性被膜。

【請求項3】 金属表面の少なくとも一部が請求項1または請求項2記載の親水性被膜を有してなる熱交換器または蒸発器。

【請求項4】 少なくともケイ素のアルコキシドと平均粒子径 $5\mu\text{m}$ 以下の無機物質とを含有してなる溶液を基材の表面に塗布、焼成して形成するようにしたことを特徴とする親水性被膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ルームエアコン、カーエアコンなどの熱交換器の蒸発器における、フィンなどに使用される金属基材において、とくに耐蝕性および親水性を長期間にわたって保つ親水性被膜に関する。

【0002】

【従来技術とその課題】一般に熱交換器、特に空気調節器の蒸発器などにおいては、フィンの表面温度が大気露点以下になるためにフィンの表面に水が結露する。このような水分の付着は、熱交換される空気の流通抵抗の増大をもたらすことによる熱交換性能の低下をはじめ、送風に起因する騒音の発生、水滴の飛散などの様々の問題の原因となる。

【0003】これらの問題点を解決することを目的として、フィンの表面に親水性を付与し付着水の流れを良くすることにより、空気の流路の閉塞を防ぐことが一般的に行われている。例えば、特開昭50-38645号明細書には、アルミニウム表面をアルカリ金属炭酸塩とアルカリ金属クロム酸塩とを含有する溶液に浸漬し、被覆し、さらにアルカリ金属酸化物と二酸化ケイ素とを含む溶液に浸漬し、アルミニウム表面に連続した、粗い、多孔性かつ親水性被膜のコーティングを形成する方法が開示されている。

【0004】特開昭62-235477号明細書には、アルミニウム表面をアルカリ金属珪酸塩と無機硬化剤と水溶性有機高分子化合物を含む溶液でコーティングすることにより親水性被膜を形成する方法が開示されている。

【0005】特開昭62-272099号明細書には、アルミニウムからなる部品の表面に、シラノール基を有する化合物とポリビニルピロリドンを含む水性媒体中に浸漬することによる親水性付与の方法が開示されている。

【0006】特開平1-208475号明細書には、クロメート処理を施し、つぎに正リン酸を含むアルカリ金

属珪酸塩水溶液を塗布した後、さらに正リン酸溶液を塗布し、しかる後加熱乾燥することによる親水性被膜形成方法が開示されている。

【0007】既述のように公開特許明細書に記載された具体的方法について明らかにしたが、いずれの方法もアルカリ金属珪酸塩の呈する水との親和性をその根本原理としており、実用上要求される被膜の耐久性の向上を図るために、無機硬化剤や有機高分子成分を添加するなどにより耐久性の改良を企図しているものといえることができる。また、同時に表面を予め多孔質とし親水性を有する膜と基材との付着性を強化することも試みられている。

【0008】このようなアルカリ金属珪酸塩の特性を利用して付与された親水性は、その目的を十分に達成しており実用上においても広く使用されているものである。しかしながら、このような親水性被膜を長時間にわたり水と接触させておくと、アルカリ金属珪酸塩の卓越した水への溶解性のために、被膜の親水性の機能を発揮する部分が消滅するという問題を生じることがある。また、カーエアコンなどの閉鎖性の強い空間での使用においては、人体の呼気に含まれる炭酸ガスあるいは有機物質とアルカリ金属珪酸塩との反応による、炭酸塩の形成による膜の変化または有機分解物による異臭を発生することも問題である。さらに有機高分子化合物を被膜の構成材料の一部とするものにおいては、通常の使用条件ではそれほど高温に曝されることはないものの長期間における耐熱性において不安を残している。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前述した問題点を解決するために、有機化合物を被膜の構成材料とせず、また長期間にわたりその親水性が本質的に変化するものない被膜を金属表面に形成する方法について鋭意検討を加えたところ、平均粒子径 $5\mu\text{m}$ 以下の無機物質および少なくともシリカを含有してなる被膜が実用上必要な親水性と同時に苛酷な条件、例えば、加熱水中においても長時間にわたり安定であることを見出し本発明に到った。

【0010】すなわち、本発明は、平均粒子径 $5\mu\text{m}$ 以下の無機物質および少なくともシリカを含有してなる親水性被膜であり、また平均粒子径 $5\mu\text{m}$ 以下の無機物質と少なくともアルコール類などの有機溶媒に可溶性酸化ケイ素またはケイ素のアルコキシドを有機溶媒に溶解した溶液またはその加水分解物を基材に塗布し、乾燥し、焼成することにより平均粒子径 $5\mu\text{m}$ 以下の無機物質および少なくともシリカを含有してなる親水性被膜の形成方法である。

【0011】ところで、金属アルコキシドを基材の表面に塗布し、焼成することは従来から各種の目的のもとに様々の研究が行われ、いろいろの用途に利用されており、そのなかにはほとんど本発明の方法と同様のよう

見受けられるが、全く反対の目的、すなわち、基材の表面を疎水化して防汚性を付与することを目的とするものも見られる。したがって、本発明においては金属アルコキシドを含む特定の組成からなる被膜形成用溶液を使用することが必要であり、それらは平均粒子径 $5\mu\text{m}$ 以下の無機物質および少なくとも焼成したときにシリカとなり得る可溶性のケイ素またはケイ素のアルコキシドとを含有する混合物でなければならない。

【0012】本発明の被膜はアルカリ金属の珪酸塩は勿論、アルカリ金属をも使用せず、それらの溶出に起因する水中での長期にわたる安定性の欠如を来すことはない。本発明の被膜は、機械的強度が大きく、多孔性を有し、かつ長期の安定性を保つことのできる親水性の膜である。被膜の表面は図1に示すように微細な凹凸で覆われていることが認められ、この凹凸が親水性の発現に関与していることと考えられる。しかしながら、図1において認められる微粒子に起因する凹凸のみが本発明の親水性に寄与しているのではなく、むしろ図1によつては確認することの困難なさらに微細な細孔またはクラックが親水性の主たる原因と考えられる。この微細な細孔の生成原因は明確ではないが、膜が焼成により形成されるときにシリカ成分は収縮するにも拘わらず、固形分は収縮しないため部分的に応力を残しながら膜となるために、このような微細な細孔が表面に大きな密度で発生するものと考えられる。

【0013】細孔を有する多孔質物質においては、水は自身の表面張力により内部に浸透し、マクロには表面に液体を接触させた場合の接触角の低さ、または表面に水滴を滴下したときの広がりとして親水性を示すことが観察される。本発明の被膜は、このような機構による親水性を示すと同時に、主にケイ素よりなる膜それ自身の表面エネルギーに起因する親水性を併せ有するものである。

【0014】本発明における平均粒子径 $5\mu\text{m}$ 以下の無機物質の被膜中における組成は、 $3\sim 40\text{wt}\%$ が好ましく、 $10\sim 30\text{wt}\%$ がより好ましい。ここで、各成分の $\text{wt}\%$ はすべての成分が酸化物となったとした場合における重量%とする。 $3\text{wt}\%$ 以下の場合、膜は十分な凹凸および前記の微細孔を形成せず、望ましい親水性を発現することなく、また $40\text{wt}\%$ 以上のときは膜の強度が低くなり、また粒子の剥落が起こるため取扱い上好ましくない。

【0015】本発明における固形分である平均粒子径 $5\mu\text{m}$ 以下の無機物質としては、アルコールまたは水への溶解性を実質上呈することのない物質であればよいが、炭酸カルシウム、 TiO_2 （ルチル、アナターゼ）、弁柄、 α -酸化鉄、 γ -酸化鉄、マグネタイト、酸化クロム、二酸化マンガ、ミネラルファストエロー、ネーブルスエロー、カドミウムレッド、カドモボン、硫酸バリウム、酸化亜鉛、リトボンなどの顔料、マイカ、シリカ粒子、アルミナ、タルク、 SiC 、 Si_3N_4 、BN、T

iN などのセラミックス微粒子、 SiC 、 Si_3N_4 、FNのセラミックウイスキー、アスベスト、グラスウール、石英ウール、アルミナウール、シリカアルミナウール、チタン酸カリなどの繊維状物質およびこれらの混合物などが使用でき、顔料として微粒子化されたものは好適である。微粒子の粒子径の分布はとくに狭い必要はなく、 $0.05\sim 5\mu\text{m}$ 程度に広く分布する方が好ましい。また繊維状物質の場合直径は $0.05\sim 5\mu\text{m}$ 程度が好ましく、長さは $100\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

【0016】本発明の被膜を形成するのに用いられる固形分以外の成分の原料は、焼成処理により実質的に酸化物を形成しうる金属化合物であればよく、 Si 、 Al 、 Zr 、 Pb 、 Zn 、 Fe 、 B 、 Ti 、 Sn などの化合物などであり、一般的には当該金属の塩化物、オキシ塩化物、硝酸塩、硫酸塩、有機酸塩、水酸化物、アルコキシ化合物またはこれらの水和物もしくは加水分解物が挙げられる。これらおよびこれら以外の金属から選ばれる2種以上を同時に使用することも可能である。以下に主な金属について具体的な化合物を挙げるが他の金属の場合においても同様の対応する化合物が一般的に使用できる。

【0017】本発明におけるケイ素のアルコキシドは一般式 $\text{Si}(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)(\text{OR}^3)(\text{OR}^4)$ 、 $\text{SiCl}(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)(\text{OR}^3)$ 、 $\text{SiCl}_2(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)$ または $\text{SiCl}_3(\text{OR}^1)$ （ただし、式中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はメチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、セカンダリブチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基またはフェニル基のいずれかを示す。）で表されるアルコキシ化合物またはそれらの加水分解物であって、特にテトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラノルマルプロポキシシラン、テトラノルマルブトキシシラン、テトラターシャリブトキシシランなどまたはその加水分解物が好ましい。

【0018】また、本発明におけるアルコール類などの有機溶媒に可溶性酸ケイ素には、一般にコロイダルシリカと称する物が著名であるが、アルコール類に溶解させた場合に溶解するかもしくは均一に分散するものであればよい。

【0019】 Al 原料として AlCl_3 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、ラウリル酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、ナフテン酸アルミニウム等の Al 塩またはそれらの含水塩、もしくはポリ塩化アルミニウム、ペーマイトのような Al の水酸化物、または一般式 $\text{Al}(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)(\text{OR}^3)$ 、 $\text{AlCl}(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)$ 、 $\text{AlCl}_2(\text{OR}^1)$ （ただし、式中 R^1 、 R^2 、 R^3 はメチル基、エチル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、セカンダリブチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基またはフェニル基のいずれかを示す。）で表されるアルコキシ化合物であって、特にトリエトキ

シアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、トリノルマルプロポキシアルミニウム、トリセカンダリブチルアルミニウム、クロロジイソプロポキシアルミニウム、クロロジセカンダリブチルアルミニウム、ジクロロイソプロポキシアルミニウム、ジクロロセカンダリブチルアルミニウム等が挙げられる。

【0020】Ti原料として $TiCl_4$ 、 $TiOCl_2$ 、 $Ti(NO_3)_4$ 、 $TiO(NO_3)_2$ 等のTi塩またはそれらの含水塩、もしくは一般式 $Ti(OR^1)(OR^2)(OR^3)(OR^4)$ 、 $TiCl(OR^1)(OR^2)(OR^3)$ 、 $TiCl_2(OR^1)(OR^2)$ または $TiCl_3(OR^1)$

(ただし、式中 R^1 、 R^2 はメチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、セカンダリブチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基またはフェニル基のいずれかを示す。)で表されるアルコキシ化合物のうち、テトラエトキシチタン、テトラノルマルプロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラノルマルブトキシチタン、クロロトリエトキシチタン、ジクロロジノルマルブトキシチタン、トリクロロノルマルブトキシチタン等もしくはジブトキシチタンアセチルアセトナート、イソプロポキシジチタンオクチレングリコレートが挙げられる。

【0021】また、Zr原料として $ZrCl_4$ 、 $ZrOCl_2$ 、 $Zr(NO_3)_4$ 、 $ZrO(NO_3)_2$ 、ステアリン酸ジルコニウム、ナフテン酸ジルコニウム、2-エチルヘキサン酸ジルコニウム、ジルコニウムアセチルアセトナート等のZr塩またはそれらの含水塩、もしくは一般式 $Zr(OR^1)(OR^2)(OR^3)(OR^4)$ 、 $ZrCl(OR^1)(OR^2)(OR^3)$ 、 $ZrCl_2(OR^1)(OR^2)$ または $ZrCl_3(OR^1)$ (ただし、式中 R^1 、 R^2 はメチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、セカンダリブチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基またはフェニル基のいずれかを示す。)で表されるアルコキシ化合物のうち、テトラエトキシジルコニウム、テトラノルマルプロポキシジルコニウム、テトライソプロポキシジルコニウム、テトラノルマルブトキシジルコニウム、クロロトリエトキシジルコニウム、ジクロロジノルマルブトキシジルコニウム、トリクロロノルマルブトキシジルコニウム等が挙げられる。

【0022】本発明においては、ケイ素を膜形成の主たる成分としているので造膜性、被膜の基材への付着性、膜の安定性に優れるが、必要に応じて焼成したときに対応する酸化物となる亜鉛、鉛の化合物を添加することも有効である。

【0023】親水性被膜形成に使用される塗布薬液の濃度は、溶液に占める固形分以外の金属の濃度として0.1~5mol/lが好ましいが、0.4~2mol/lがより好ましい。同濃度が0.1mol/lよりも低いと1回の塗布操作において形成される膜が薄いもの

となり、繰り返し塗布に要する回数が増え実用上好ましくない。一方5mol/lより高い場合はチョーキング(粉吹き現象)や極端な体積収縮のため膜に剥離の原因となる程の大きなクラックが生じることがあるため好ましくない。しかしながら、必ずしもこの濃度条件でなければならないという訳ではなく、添加物、溶媒の種類により調節は可能である。

【0024】濃度調節用の溶媒にはアルコール類を用いるのがよく、メタノール、エタノール、i-プロパノール、n-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、t-ブタノール、メトキシエタノール、エトキシエタノール、エチレングリコールなどが例示でき、これらの2種以上を組み合わせ使用することも可能である。

【0025】この時得られる親水性被膜の膜厚は、0.1~10 μ mが好ましく、0.3~5 μ mがより好ましい。細孔容積は膜厚にほぼ比例するので膜厚が0.1 μ mよりも薄い膜では、金属表面の親水性の付与効果が充分でなく、一方、10 μ mよりも厚い膜では微粒子による凹凸発生の効果が充分ではなく、また剥離が生じやすく好ましくない。親水性被膜は、1回の塗布で形成することも複数回で形成することも可能である。

【0026】薬液の基板上への塗布は、浸漬法、スプレー法、ローラーコート法、フローコート法、スクリーン印刷法、刷毛塗り等の方法により行う。親水性表面を有する金属の種類は、熱伝導性、化学的安定性、機械的強度などをもとに使用条件を考慮して選択されるが、鉄、アルミニウム、アルミニウム合金、銅、真鍮、ステンレスなどが好ましく、それらの形状は板状または中空コイル状のものが一般的であるが、各種の金属を積層したものや複合したものに親水性を付与することも当然可能である。

【0027】本発明の被覆方法においては基材の表面に各種の前処理を施すことは有用である。機械研磨、電気研磨、酸洗浄、アルカリ洗浄、水洗浄あるいは有機溶剤による脱脂洗浄などはいずれの金属にたいしても有効である。アルミニウムまたはアルミニウム合金の場合には当分野において周知の技術である、アルマイト処理、クロメート処理あるいは亜鉛、チタン、ジルコニウムなどの燐酸塩による化成処理などが耐蝕性、被膜の付着性の向上を目的として使用することもできる。さらに本発明の目的を逸脱しない範囲においては、有機高分子化合物による前処理を適用できる場合もある。

【0028】各種方法により形成された塗膜は、50~200℃で5~30分間乾燥および仮焼成し、電気炉により300℃以上で10~60分間焼成することにより優れた親水性表面を有する金属を得ることができる。焼成温度の上限はとくに限定する必要はないが、ステンレス鋼においては、約500℃以下が好ましい。

【0029】以下に実施例によりさらに詳しく本発明を説明する。

【0030】

【実施例】

実施例1

攪拌機を具えた2Lの三口フラスコに、 SiO_2 換算20.0wt%のテトラエトキシシランのエタノール溶液（コロコート（株）製）500gを入れ、それに35%塩酸約1ccと水50ccを添加し50℃において3時間還流下に攪拌した。ついで、攪拌しながら平均粒子径0.2 μm のルチル型酸化チタン16.7gを投入し、それをさらに SiO_2 の濃度が1.0mol/lになるように、エタノール70%とメトキシエタノール30%の混合溶媒約1100ccで希釈し、白色塗布用溶液を調整した。

【0031】この塗布用溶液を500ccガラス製ビーカーに取り、その中へ50x100x0.2mmのSU S304製の試料片を投入し、次いで試料片を4mm/secの一定速度で塗布用溶液から引き上げ、空气中、70℃で20分間乾燥し、さらに電気炉により空气中150℃で20分間仮焼成し、室温まで冷却した。

【0032】ついで、再度同様の塗布、乾燥を繰り返し、その後さらに5℃/minの速度で200℃から450℃に昇温し、20分間そのまま保持し、電気炉から取り出し放冷すると、白色の被膜が形成された試料片が得られた。被膜の表面の走査型電子顕微鏡写真を図1に示す。

【0033】被覆処理を施した試料について次の評価試験を行い、膜の親水性と化学的安定性を確認した。

① 耐酸性試験： ガラス製の1Lビーカーに1重量%

塩酸溶液をいれ、その中に試料を浸漬し、室温で24時間放置した。時間の経過後試料を流水により洗浄し、表面状態の観察を目視により行った。評価は全く変化の見られない物を○、クラックや剥離を認められるものを×とし、中間を△とした。

【0034】② 耐溶剤試験： ガラス製の1Lビーカーにアセトンを入れ、その中に試料を浸漬し、室温で24時間放置した。時間の経過後試料を流水により洗浄し、表面状態の観察を目視により行った。評価は全く変化の見られない物を○、クラックや剥がれの見られるものを×とし、中間を△とした。

【0035】③ 水割れ試験： 蒸留水を入れたビーカーに試料を10秒浸漬し、速やかに引き上げた際の水の切れ方を評価し、水滴の全く見られないものを○、全面にわたり水滴以外に濡れた部分の認められない場合を×、その中間を△とした。

【0036】④ 濡れ拡がりの測定： 試料の表面にマイクロシリンジで5 μl の蒸留水を静かに滴下し、5秒後における水滴の拡がりをノギスで測定した。また、親水性の加速試験としての温水浸漬試験は、経時変化については45℃の蒸留水に浸漬し、所定時間経過後、槽より取り出し、ついで80℃で恒量になるまで乾燥し、室温に冷却した上で前記の測定を行った。

【0037】それぞれの測定結果は表1に示す。被膜の濡れ拡がり性および水割れ試験において比較例と比べ極めて優れた親水性を有することは明白である。

【0038】

【表1】

実比 施較 例例	製膜用組成物				外 観	安定性		水 割 れ	濡れ拡がり mmφ	
	原料	* 1 wt %	* 2 濃度 mol/l	稀釈 容量比		酸 水	アル トン		初期	24hr
実 2 施 3 例 4 5	1 TEOS TiO ₂	85.7 14.3	1. 0	EtOH 7 EGME 3	○	○	○	○	12.6	9.1
	2 TEOS コロイダルシリカ 顔料#9590(黒)	58.3 25.0 16.7	1. 0	EtOH 8 IPA 2	○	○	○	○	13.0	10.1
	3 TEOS AlCl ₃ ・6H ₂ O 弁柄	52.5 27.5 19.9	1. 2	EtOH 5 EGME 5	△	○	○	○	12.4	10.6
	4 TEOS コロイダルシリカ Cr ₂ O ₃	40.0 40.0 20.0	0. 9	EtOH 6 IPA 4	△	○	○	○	7.9	5.9
	5 TEOS H ₃ PO ₄ 弁柄 Cr ₂ O ₃	57.4 22.6 10.0 10.0	1. 0	EtOH 8.5 n-BuOH 1.5	○	○	○	○	9.2	6.3
比 1	TEOS	1 0 0	1. 0	EtOH	○	○	○	×	4.2	2.4
較 2	3 号珪酸	1 0 0	1. 0	水	○	○	○	×	8.9	3.1
例 3	TEOS CaCO ₃	80.0 20.0	1. 0	EtOH	×	×	—	—	—	—

EtOH: エタノール EGME: エトキシエタノール IPA: イソプロパノール

n-BuOH: n-ブタノール

*1 酸化物とした場合の各成分のwt%。

*2 固形分以外の成分の濃度 mol/l。

【0039】実施例2

攪拌機を具えた2Lの三口フラスコに、SiO₂換算20.0wt%のテトラエトキシシランのエタノール溶液500gを入れ、それに35%塩酸約1ccと水50ccを添加し50℃において3時間還流下に攪拌した。ついで、攪拌しながら日産化学(株)製のSiO₂換算30.0wt%のコロイダルシリカのイソプロパノール溶液42.8gを投入し、さらに大日精化(株)製の黒色顔料#9590(CuO、Fe₂O₃、Cr₂O₃などの0.5~2μmの粒子径を有する混合物)を8.6g投入し、それをさらにSiO₂と顔料の濃度が1.0mol/lになるように、エタノール80%とイソプロパノール20%の混合溶媒約1300ccで希釈し、黒色の塗布用溶液を調整した。

【0040】この塗布用溶液を500ccガラス製ビーカーに取り、その中へ50×100×0.2mmのSU-S304製の試料片を投入し、次いで試料片を4mm/secの一定速度で塗布用溶液から引き上げ、空气中、70℃で20分間乾燥し、さらに電気炉により空气中150℃で20分間仮焼成し、室温まで冷却した。

【0041】ついで、再度同様の塗布、乾燥を繰り返し、その後さらに5℃/minの速度で200℃から450℃に昇温し、20分間そのまま保持し、電気炉から取り出し放冷すると、黒色の被膜が形成された試料片が得られた。

【0042】被覆処理を施した試料について実施例1と同様の評価試験を行い、膜の親水性と化学的安定性を確認した。結果は表1に示す。被膜の濡れ拡がり性および水割れ試験において比較例と比べ極めて優れた親水性を有することは明白である。

【0043】実施例3、4、5

実施例1と同様の方法により、表1の各欄に示す原料、溶媒を用い被膜を形成し、実施例1と同様の評価を行った結果を同表に示す。弁柄は粒子径0.4~0.8μmのものを、成分をFe₂O₃と見なし、クロミアは粒子径0.2~1μmの物を用いた。いずれの場合も被膜の濡れ拡がり性および水割れ試験において比較例と比べ極めて優れた親水性を有することは明白である。

【0044】比較例1

20 テトラエトキシシラン(コルコート製)のSiO₂換算

20.0wt%のエタノール溶液を1.0mol/lの濃度に調製し、実施例1と同様の方法で被膜形成をおこなった。結果は表1に示す。

【0045】比較例2

3号珪曹の1.0mol/lの水溶液を用いて、実施例1と同様の被膜形成をおこなった。結果は表1に示す。

【0046】比較例3

実施例1と同様の方法により、粒子径5~10 μ mの炭酸カルシウムを固形分として被膜を形成した。得られた被膜は容易に剥離し、安定性試験を行えなかった。

10 る。

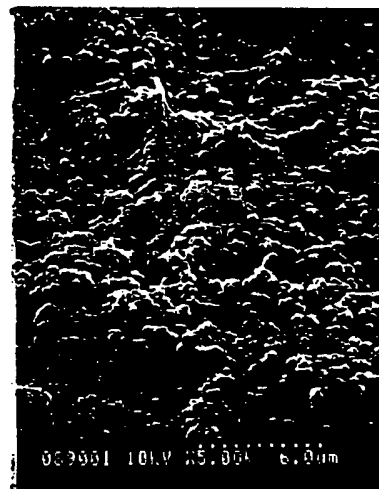
【0047】

【発明の効果】本発明の被膜は、実施例の結果を示す表1から明らかなように、熱交換器の凝縮器などに要求される親水性および水流れ性を有し、しかもアルカリ金属の珪酸塩や有機物を含まないため苛酷な使用条件においても長期間にわたって性能の変化しない親水性を発現するという効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の試料の走査型電子顕微鏡写真であ

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成5年3月8日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

実施例1の基板の上に形成された薄膜の走査型電子顕微鏡写真である。